

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-026155

(43)Date of publication of application : 29.01.1999

(51)Int.Cl. H05B 33/04
B32B 7/02
B32B 9/00
C23C 16/26

(21)Application number : 09-173758

(71)Applicant : MITSUI CHEM INC

(22)Date of filing : 30.06.1997

(72)Inventor : KOMATSU HIROYUKI

(54) PROTECTION FILM FOR ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a protection film for an electroluminescent element with less performance drop caused by heat or stress, high gas barrier capability, and high transparency by forming a diamond-like carbon film having the specified hydrogen content and oxygen content on at least one side of a transparent film.

SOLUTION: A diamond-like carbon film having a hydrogen content of 50 atomic percent or less, preferably 45 atomic percent or less, more preferably 40 atomic percent or less and an oxygen content of 2-20 atomic percent, preferably 2-15 atomic percent, more preferably 2-10 atomic percent is formed on at least one side of a transparent film. As the transparent film, a film such as polyethylene terephthalate having not so high glass transition temperature, a light transmission of 85% or more, smooth surface, and a thickness of 0.01-1 mm is preferable. The diamond-like carbon film is prepared by using a raw material gas containing methane, carbon monoxide, or the like and by plasma CVD, and preferable to have a thickness of about 0.5 μm or less.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-26155

(43)公開日 平成11年(1999) 1月29日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 5 B 33/04

H 0 5 B 33/04

B 3 2 B 7/02

B 3 2 B 7/02

9/00

9/00

A

C 2 3 C 16/26

C 2 3 C 16/26

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平9-173758

(22)出願日 平成9年(1997) 6月30日

(71)出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 小松 弘幸

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 中嶋 重光

(54)【発明の名称】 エレクトロルミネッセンス素子用保護フィルム

(57)【要約】

【目的】 エレクトロルミネッセンス素子の保護に用いられる透明フィルムを提供する。

【構成】 透明フィルムの少なくとも片面に、水素濃度が50原子%以下であり、かつ、酸素濃度が2～20原子%であるダイヤモンド状炭素膜が形成されていることを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子用保護フィルム。

【効果】 汎用の透明フィルム基材でも、使用時の熱や応力による性能低下が少なく、ガスバリア性を充分に発揮できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明フィルムの少なくとも片面に、水素濃度が50原子%以下であり、かつ酸素濃度が2～20原子%であるダイヤモンド状炭素膜が形成されていることを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子用保護フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エレクトロルミネッセンスの保護に用いられる透明フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、食品、薬品等の変質防止するため、これらをガスバリアフィルムにより包装することが行われている。また、エレクトロニクスの分野では、エレクトロルミネッセンス素子をガスバリアフィルムで保護し、その長寿命化を図っている。エレクトロルミネッセンス素子をガスバリアフィルムで被覆してなるエレクトロルミネッセンス発光装置の寿命は、ガスバリアフィルムの酸素透過性及び透湿性によって左右されることが知られており、ガスバリア性を高めて酸素や水蒸気透過量の低減をはかることは重要である。

【0003】ガスバリアフィルムとしてはポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリアミドフィルムの上に無機化合物を設けたものが知られている。その一例として、フィルム表面に酸化珪素や酸化アルミニウムを蒸着したフィルム（特公昭53-12953号公報、特公昭62-49856号公報）を挙げることができる。しかしながら、ガスバリアフィルムにより各種物品を包装、被覆する場合、通常、ヒートシールが採用されるが、その際当然のことながらフィルムには熱と応力が作用することになる。そして、これらのガスバリアフィルムを使用した場合、この熱と応力によりフィルムに伸び現象が生じ、この伸び現象に無機化合物層が追従できず、微少なクラックが発生し、ガスバリア性が低下してしまうという問題があった。

【0004】そのため、特開平4-139233号公報には透明フィルムの少なくとも片面に、ガスバリア性を有する無機化合物層が設けられて成るガスバリアフィルムが開示されているが、ガラス転移温度が140℃以上の特定のフィルムを使用する必要があった。また、特開平6-344495号公報には、エレクトロルミネッセンス素子の保護に使用されるガスバリアフィルムの開示があるが透明性が悪い。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、基材としてガラス転移温度が高いフィルムを用いない場合にも、使用時に作用する熱や応力による性能低下が少なく、ガスバリア性を充分に発揮できる透明性に優れたフィルムを提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、従来技術の有する上記問題を解決するため、種々研究の結果、汎用のフィルムを用いた場合にも、熱や応力が作用しても性能低下を生ずることの少ないガスバリアフィルムが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明に係るガスバリアフィルムは、透明フィルムの少なくとも片面に、水素濃度が50原子%以下であり、かつ、酸素濃度が2～20原子%であるダイヤモンド状炭素膜を形成することを特徴とするものである。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明でいうダイヤモンド状炭素膜とは、非晶質のダイヤモンドライクカーボンであり、ダイヤモンド、グラファイト、ポリマーの各成分を含んでいる。このダイヤモンド状炭素膜は、これらの成分の混合する割合で性質が異なり、高い硬度を有するダイヤモンド状炭素膜であっても、必ずしも水蒸気や酸素等のガスバリア層として働くわけではない。

【0008】従来、ダイヤモンド状炭素膜の膜質は、その水素濃度を指標として考えられてきた。即ち、水素濃度が低くなれば、膜はダイヤモンドの性質をより呈し、一方、水素濃度が高くなると、グラファイトまたはポリマーの性質を呈して膜の硬度が低下する。しかし、ダイヤモンド状炭素膜のガスバリア性は、必ずしも膜の硬度と対応関係にはないと考えられている。また、ガスバリア性は、膜を構成する原子同士のつながりが切れるサイトの濃度によって決まるものと考えられるため、水素濃度の低減がガスバリア性の向上に寄与するものと考えられてきた。

【0009】本発明者は、膜のガスバリア性を改善するため、膜中の水素原子含有量の低減を検討してきたが、得られる膜の透明性は必ずしも好ましいものではなかった。そこで、膜内の水素濃度を増加させずに、この膜の透明性を上げるための方法を検討したところ、驚くべきことに、従来においてガスバリア性を悪化させる要因と考えられてきた酸素原子を、膜中で適度に含有させることによって、膜のガスバリア性を悪化させることなく、透明性を上げる効果が得られることが分かった。すなわち、本発明の水蒸気や酸素等のバリア層として働くダイヤモンド状炭素膜に含まれる水素濃度は、50原子%以下であり、好ましくは45原子%以下、さらに好ましくは40原子%以下である。また、酸素濃度は、2～20原子%であり、好ましくは2～15原子%、さらに好ましくは2～10原子%である。

【0010】上記ダイヤモンド状炭素膜を形成するためには、炭素と水素を含有する原料ガスが使用される。炭素と水素を含有する原料ガスとしては、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン等のアルカン系ガス類；エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン等のアルケン系ガス類、ペンタジエン、ブタジエン等のアルカジエン系ガス類；アセチレン、メチルア

セチレン等のアルキン系ガス類；ベンゼン、トルエン、キシレン、インデン、ナフタレン、フェナントレン等の芳香族炭化水素系ガス類；シクロプロパン、シクロヘキサンのシクロアルケン系ガス類；メタノール、エタノール等のアルコール系ガス類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系ガス類；メタナール、エタナール等のアルデヒド系ガス類等が挙げられる。上記ガスは、単独で使用されても良いし、二種以上が併用されても良い。

【0011】また、炭素と水素を含有する原料ガスとしては、上記原料ガスとしては、上記原料ガスと水素ガスの混合物；一酸化炭素ガス、二酸化炭素ガス等炭素と酸素のみから構成されるガスと上記ガスの混合物；一酸化炭素ガス、二酸化炭素ガス等炭素と酸素のみから構成されるガスと水素ガスとの混合物；一酸化炭素ガス、二酸化炭素ガス等炭素と酸素のみから構成されるガスと酸素ガス、水蒸気との混合物などが挙げられる。さらに、炭素と水素を含有する原料ガスとしては、上記原料ガスと希ガスとの混合ガスが挙げられる。例えば、ヘリウム、アルゴン、ネオン、キセノン等が挙げられ、これらは単独で使用されても良いし、2種以上が併用されても良い。

【0012】上記混合ガス中における水素ガス、希ガスの混合量は、使用する装置の種類、混合ガスの種類や成膜圧力等により変化する。具体的には、成膜されたダイヤモンド状炭素膜に含まれる水素濃度が50原子%になるように、好ましくは45原子%以下、さらに好ましくは40%以下となるように調整し、しかも、酸素濃度が2~20%、好ましくは2~15原子%、さらに好ましくは2~10原子%となるように調整する。また、炭素源としては、黒鉛、ダイヤモンド等の炭素同位体の固体も使用可能であり、水素ガスや希ガス雰囲気プラズマ中に設置して使用される。

【0013】上記原料ガスをプラズマによって励起する手段としては、例えば、直流を印加してプラズマ分解する方法；高周波を印加してプラズマ分解する方法；マイクロ波放電によってプラズマ分解する方法；電子サイクロトロン共鳴によってプラズマ分解する方法；熱フィラメントによる加熱によって熱分解する方法等が挙げられる。これらの中で、直流プラズマを印加する方法は、基板が絶縁物であるプラスチックフィルムである場合にはプラズマが発生しないため、好ましくない。また、熱フィラメント法を用いる場合には、フィラメントを500℃以上と高温にしなければならないため、基板の耐熱性を考慮すると好ましくない場合がある。マイクロ波プラズマ法や電子サイクロトロン共鳴によってプラズマを分解する方法は成膜速度が速く成膜温度が低いので好ましい。また、大面積の樹脂フィルムに成膜する場合においては、高周波プラズマ法を用いるのが好ましい。また、ダイヤモンド状炭素膜を形成する方法としては、イ

オンビームスパッタリングやイオンプレーティング法等の物理蒸着法があり、これらの方法を採用してもよい。

【0014】上記のダイヤモンド状炭素膜の膜厚は必要に応じて決定されるが、厚くなると基材フィルムとの密着性が悪くなったり、膜応力により被覆物が変形したり、透明性が悪くなるため、0.5μm以下が好ましく、より好ましくは0.1μm以下、さらに好ましくは0.05μm以下が好ましい。

【0015】上記のプラスチックフィルム基材としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルフィルム；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィンフィルム；ポリスチレンフィルム；ポリアミドフィルム；ポリカーボネートフィルム；ポリアクリロニトリルフィルム；ポリエーテルイミド；ポリエーテルサルホン；ポリサルホン；ポリイミド等が使用可能である。

【0016】基材フィルムの光線透過率は85%以上とするのが好ましく、より好ましくは88%以上である。また、上記プラスチックフィルム基材は、延伸フィルムまたは未延伸フィルムでも良く、厚さは0.01~1mmが好ましい。フィルム表面の平滑性はできるかぎり高い方が好ましい。表面平滑性が低いと、ガスバリアー性が低下するおそれがあるためである。具体的には、表面粗さを表すR_{max}（山と谷の差の最大値）が0.10μm以下が好ましく、さらに好ましくは0.05μm以下である。平均粗さを表すR_aが、10nm以下、好ましくは5nm以下である。

【0017】上記プラスチックフィルム基材表面の密着性を高めるために、必要に応じて、該基材表面を脱脂、脱水するための洗浄等の清浄化処理、基材表面に真空容器内でHe等の不活性ガスや酸素ガス等の活性ガスによるプラズマ処理などの公知の処理を行っても良い。

【0018】＜ダイヤモンド状炭素膜の生成方法＞以下、図面を参照しながら本発明に使用される装置を説明する。図1は、本発明のダイヤモンド状炭素膜を生成する装置の1例を示す模式図である。図1において、1は真空容器であり、2は高周波電極、3はSiウエハーに貼り付けた基材フィルムである。4は整合器、5は高周波電源、6は熱電対、7は冷却板、8はガス導入管である。

【0019】上記基材フィルムの温度制御は、液体あるいは気体の循環方式、赤外線、通電加熱等の方法によって行われるが、少なくとも基材フィルムのガラス転移点以下に保持されるのが好ましく、そのために熱容量の大きい液体の循環方式が好ましい。この際、循環させる液体としては、所定の温度に加熱あるいは冷却された液体が挙げられ、循環される液体としては、水、エチレングリコール（不凍液）、アルコール類、さらに低温化する場合には、液体窒素、液体ヘリウム等が好適に使用される。

【0020】使用できる原料ガスの組成範囲を広げたり、膜の質を良くするために基材に直流バイアスを印加するのが好ましく、直流バイアス値としては-500～100Vが好ましく、より好ましくは-400～10Vである。

【0021】次に成膜操作について説明する。まず、真空容器1内の冷却板7の上にSiウエハーに貼り付けたプラスチックフィルム基材を設置した後、真空容器内を高真空とする。このときの真空度は、他の不純物ガスの残留による成膜への影響をなくすために 10^{-4} Torr 10
以下が好ましい。次いで、ガス導入管から原料ガスを導入して所定の圧力に保つ。このときの圧力は 1×10^{-3} ～10Torrが好ましい。

【0022】本発明に係るガスバリアフィルムは、その所定枚数を接着剤等や熱融着により接合する方法等により一体化せしめた積層タイプのものであってもよい。また、使用時におけるヒートシール性を向上させるため、ホットメルト接着剤を設けることができる。この接着剤層はダイヤモンド状炭素膜層に設けるのが好適であるが、透明フィルム上に設けることもできる。ホットメルト接着剤は汎用のものが使え、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン等を主成分とするものを使用できる。

【0023】

【実施例】

(実施例1) 厚さ50 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ株式会社製「ルミラー高透明タイプ」)をSiウエハーに貼り付けた後、図1に示す真空容器1内の冷却板7上に設置し、真空容器内を 1×10^{-3} Torrに減圧した。次いで、ガスを導入管8より導入する。 C_2H_2 を50sccmに設定する。反応室の圧力を 10×10^{-3} Torrにした後、周波数13.56MHz、150Wの高周波電力を印加することによって、2分間成膜を行った。

【0024】透過電子顕微鏡の観察により決定した膜の厚さは約0.1 μ mであった。得られた膜をラマン分光

法で評価した結果、ダイヤモンド状炭素膜であることが確認された。また、膜の組成をSIMSを用いて決定すると、ダイヤモンド状炭素膜には、水素が43原子%、酸素が5原子%含まれていた。

【0025】(実施例2) 厚さ50 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ株式会社製「ルミラー」)に、実施例1と同様の方法で成膜した。

【0026】(実施例3) 厚さ12 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム(東セロ株式会社製「OPET」)に、実施例1と同様の方法で成膜した。

【0027】(比較例1) 厚さ50 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ株式会社製「ルミラー高透明タイプ」)に、実施例1と同様の方法で成膜した。

【0028】(比較例2) 厚さ50 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ株式会社製「ルミラー」)に、実施例1と同様の方法で成膜した。

【0029】(比較例3) 厚さ12 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム(東セロ株式会社製「OPET」)に、実施例1と同様の方法で成膜した。

【0030】<ダイヤモンド状炭素膜の評価>上記実施例、比較例において基材に形成されたダイヤモンド状炭素膜を、下記の評価方法により蒸着したフィルム及び基材フィルムについて評価を行い、その結果を表1に示す。

(1) 透湿度

Moccon社製ガス透過率測定装置を使用して、40℃、相対湿度90%の条件で測定した。

(2) 酸素透過度

ヤナコ社製ガス透過率測定装置を使用して、23℃の酸素雰囲気で行った。

(3) 光線透過率、かすみ度(HAZE)、b値(黄、青の割合)

積分球式ヘイズメータ(日本電色製ND-1001D)を用いて測定した。

【0031】

【表1】

7
表1

		ガスバリアー性		透明性		
		透湿度 ($\text{g}/\text{m}^2/\text{日}$)	酸素透過度 ($\text{cc}/\text{m}^2/\text{日}$)	光線透過率 (%)	HAZE (%)	b値
実施例	1	2.9	0.1	83.2	1.1	5.9
	2	3.0	0.1	82.4	6.8	6.8
	3	2.0	0.1	83.1	3.6	5.4
比較例	1	11.6	28.8	89.6	1.1	0.9
	2	12.0	39.8	88.3	7.0	2.2
	3	62.6	131	88.8	2.9	0.9

【0032】＜耐屈曲性の評価＞

（実施例4）実施例と同様の条件で作製したフィルムを
 ゲルボフレックステストを用いて100回屈曲し、透湿
 度、酸素透過度を測定した。

【0033】（比較例4）公知の真空蒸着装置で、蒸発
 源としてSiO₂を用いて、圧力 6×10^{-5} Torrの酸
 素雰囲気下で、厚さ12 μm のポリエチレンテレフタレ

＊ートフィルム（東レ株式会社製「ルミラー」）の基材表
 面に約0.1 μm の酸化ケイ素を成膜した。ゲルボフレ
 ックステストを用いて100回屈曲し、その前後の透湿
 度、酸素透過度を測定した。

【0034】

【表2】

表2

		透湿度 ($\text{g}/\text{m}^2/\text{日}$)	酸素透過度 ($\text{cc}/\text{m}^2/\text{日}$)
実施例4	屈曲前	2.0	0.1
	屈曲後	23.3	39.3
比較例4	屈曲前	4.0	2.3
	屈曲後	51.6	84.4

【0035】＜EL素子の試作＞

（実施例5）ガラス転移70℃、波長550nmの光線
 の透過率88%、厚さ50 μm のポリエステルフィルム
 （東レ株式会社製「ルミラー」）の片面に、ダイヤモンド状
 炭素膜（DLC）をプラズマCVD法により膜厚が10
 0nmになるように成膜した。そしてこの蒸着フィルム
 2枚をフィルム-DLC-フィルム-DLCの順になる
 ように重ね合わせ、透明接着剤により接合一体化した。
 次に、DLC層上にエチレン-酢酸ビニル共重合体（酢
 酸ビニル含量8重量%）から成るホットメルト接着剤を
 溶融押出法により形成することにより、積層タイプのガ
 スバリアフィルムを得た。

【0036】一方、これとは別にポリエチレンテレフタ
 レートフィルムの片面に酸化インジウムと酸化スズの混
 合物から成る透明電極層を設けて成る透明電極と、硫化
 亜鉛系の蛍光粉末をシアノエチル化セルロース中に分散

した発光層と酸化チタン粉末をシアノエチル化セルロー
 ス中に分散した絶縁層と、アルミニウム製の透明電極と
 をこの順序で積層したエレクトロルミネッセンス素子を
 用意する。そして、この素子の両面に上記積層タイプの
 ガスバリアフィルムをホットメルト接着剤層が内側にな
 るように重ね合わせ、温度130℃、ロール線圧5kg
 /cm、張力3kgfの条件でロールを用いて加熱加圧
 することによりガスバリアフィルムで被覆保護した構造
 のエレクトロルミネッセンス装置を得た。このエレクト
 ロルミネッセンス装置を100V、400Hzの電源に
 より連続動作させ、その輝度半減期を測定したところ、
 2000時間であった。

【0037】（比較例5）ガラス転移温度70℃で、波
 長550nmの光線透過率88%、厚さ50 μm のポリ
 エチレンテレフタレートフィルム（東レ株式会社製「ル
 ミラー」）をガスバリアフィルムの基材として用い酸化

珪素をガスバリア層として用いること以外は実施例4と同様にして、積層タイプのガスバリアフィルムおよびエレクトロルミネッセンス装置を得た。このエレクトロルミネッセンス装置を実施例と同様に連続作動させたところ、約200時間で透過水分により発光面の部分的黒化現象を生じ、また、輝度半減期も800時間と短かった。

【0038】

【発明の効果】本発明は上記のように構成されており、基材として特別なフィルムを用いることなく、汎用の透明フィルムを使用した場合にも、使用時に作用する熱や応力による性能低下が少なく、ガスバリア性を十分に発揮できる。

*【0039】

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明に係わる積層フィルムを生成するための成膜装置を示す概略図である。

【符号の説明】

- 1 真空容器
- 2 高周波電極
- 3 Siウェハ-に貼り付けた基材フィルム
- 4 整合器
- 5 高周波電源
- 6 熱電対
- 7 冷却板
- * 8 ガス導入管

【図1】

